

Ионно-лучевая обработка волокон композиционных материалов в различных средах – перспективный метод управления их поверхностной структурой и адгезионными свойствами. Метод обладает такими важными преимуществами, как возможность управления энергией направляемых к обрабатываемой поверхности ионных потоков, экологическая безопасность, чистота и воспроизводимость процессов обработки.

Значительный научный и практический интерес представляет влияние ионно-лучевой обработки на поверхностную структуру и смачиваемость углеродных волокон, так как за счет образования на поверхности материала полярных функциональных химических групп возможно дополнительно управлять адгезией и смачиваемостью поверхности.

УДК 621.38

СВОЙСТВА УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ИОННО-ЛУЧЕВОЙ ОБРАБОТКОЙ

*д-р техн. наук, проф., акад. НАН Беларуси А.П. ДОСТАНКО,
А.О. КОРОБКО, канд. техн. наук С.М. ЗАВАДСКИЙ
(Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, Минск);
Н.А. КРЕКОТЕНЬ
(НТЦ «Белмикросистемы», Минск)*

Рассмотрены процессы модификации углеродных волокон ионно-лучевой обработкой ионами аргона, азота и кислорода. Показано, что метод является перспективным для управления поверхностной структурой и адгезионными свойствами углеродных волокнистых материалов. Изучено изменение гидрофильно-гидрофобных свойств углеродных волокон с помощью контроля краевого угла смачивания в зависимости от параметров модификации (время, энергия ионов, среда обработки), а также проведено исследование морфологии поверхности углеродных волокон методом сканирующей электронной микроскопии. Установлено, что наиболее эффективное удаление загрязнений с поверхности углеродных волокон происходит при ионно-лучевой обработке в средах аргона и азота.

Введение. Углеродные волокна (УВ) характеризуются широким применением в различных областях техники. Малый удельный вес и высокая прочность композитных материалов на их основе обуславливают повсеместное использование таких материалов в качестве заменителей металлических (титановых и алюминиевых) сплавов [1]. Высокая электрическая проводимость углепластиков и чрезвычайно малое значение линейного коэффициента температурного расширения обуславливают их использование в авиационной и космической технике [2]. Положительным фактором является и малый расход материала при изготовлении изделий на основе композитов, по сравнению с изготовлением металлических деталей [3, 4]. Углеволкна также используются в широком спектре областей, например, в микроэлектронике и тонкопленочных технологиях в материаловедении, биомедицине [2]. Из углеволкнистых материалов изготавливают электроды, термопары, экраны, поглощающие электромагнитное, ядерное и космическое излучение, изделия для электро- и радиотехники, сенсоры, фильтры [5, 6]. Известно применение углеродных тканей в качестве термоизоляторов и защитных шторм для высокотемпературных процессов [7].

В настоящее время одна из основных задач при создании композитных материалов с использованием углеродных волокон – управление их поверхностными свойствами, поскольку именно состояние поверхности в значительной степени определяет силу адгезионного сцепления волокна с матрицей [1, 3, 4]. Для повышения межфазного взаимодействия волокон с полимерной матрицей и, соответственно, увеличения прочностных свойств композитного материала используются различные методы поверхностной модификации, эффективность применения которых напрямую зависит от чистоты поверхности волокон [4]. Поверхностная модификация волокнистых углеродных подложек осуществляется термическим, электрохимическим, плазменным, ионно-лучевым или электронно-лучевым методами. Для удаления сверхтонких поверхностных слоев заранее неизвестного состава, а также для управления поверхностными свойствами на границе раздела волокно/матрица (жидкость, полимер и др.) наиболее приемлемым представляется физическое распыление ионами различных газов. Также известно [1, 2], что ионно-лучевая обработка поверхности волокнистых полимерных подложек – один из самых эффективных методов изменения микроstructures материалов, а следовательно, модификации таких свойств, как степень шероховатости по-

верхности, биосовместимость, реактивная способность материала, проводимость. Кроме того, за счет образования на поверхности полярных функциональных химических групп возможно дополнительное управление адгезией и смачиваемостью. В связи с этим экспериментальное исследование влияния ионно-лучевой обработки на поверхностную структуру и смачиваемость образцов углеволокна представляет значительный научный и практический интерес.

Цель данной работы – комплексное изучение морфологии и поверхностных свойств отдельных углеродных волокон и волокнистых подложек разных типов плетения до и после ионно-лучевой обработки в различных средах.

Материалы и методика эксперимента. В ходе экспериментальных исследований осуществлялось изучение влияния среды ионно-лучевой обработки углеродных волокон на смачиваемость и связанные с ней гидрофилизацию и гидрофобизацию поверхности. Обработка поверхности отдельных углеродных волокон и волокнистых подложек из тканого и нетканого материала осуществлялась на установке ионно-лучевой обработки, созданной на основе вакуумного поста ВуМп-2 с рабочими параметрами вакуума не менее 10^{-2} Па. В ходе экспериментов величина тока составляла 100 мА, напряжение разряда – 700, 1800 и 3000 В. Время обработки выбиралось как постоянным в пределах 10...35 мин при вариации среды обработки, так и варьировалось при обработке волокон в одной среде. Ионно-лучевая обработка проводилась в средах аргона, азота и кислорода. В качестве волокнистых подложек выбирались отдельные углеродные волокна и волокнистые ткани марок КАРБОПОН-22 и БУСОФИТ-Т22, произведенные на РУП «Светлогорское ПО «Химволокно» [7].

Сравнительный анализ поверхностей образцов волокна как исходных, так и после ионно-лучевой обработки осуществлялся методом сканирующей электронной микроскопии на электронном микроскопе S-806 фирмы Hitachi под углом 35° при напряжении 20 кВ.

Характеристики смачиваемости обрабатываемых образцов определялись визуально при смачивании поверхности волокон водой и полимером при помощи оптического микроскопа Micro 200 по измерению краевого угла смачивания и степени растекания. Результаты фиксировались с использованием цифровой камеры Nikon ColorPix 4500.

Характеристики смачиваемости поверхности углеродных волокон. Смачиваемость характеризует степень сцепления волокон с жидкостью в результате изменяющихся сил адгезии. Измерения краевого угла смачивания материала позволяет однозначно судить о модификации его свойств в результате проведенной ионно-лучевой обработки.

Оптимальным методом оценки адгезии жидкости к модифицированной поверхности является измерение краевых углов смачивания [8]. Согласно имеющимся сведениям [8, 9], при нанесении капли на достаточно твердую подложку погрешность измерения краевых углов смачивания при фотографировании капли 1...2 %, что позволяет рассматривать метод оценки при помощи фотографирования формы капли как достаточно точный. Изначальное значение угла смачивания углеволокна марок КАРБОПОН-22 и БУСОФИТ-Т22 составляло 110 и 130° соответственно, т.е. материалы имели ограниченную смачиваемость. В таблице представлены условия эксперимента и результаты измерения краевых углов смачивания волокнистых углеродных подложек после ионно-лучевой модификации поверхности.

Значения краевого угла смачивания водой поверхности волокон марок КАРБОПОН-22 и БУСОФИТ-Т22 при ионно-лучевой обработке в средах аргона, азота и кислорода

Среда обработки	Напряжение разряда, В	Время воздействия, мин	Краевой угол смачивания, град	
			КАРБОПОН-22	БУСОФИТ-Т22
Ar	700	10	117	120
N ₂			119	растекание
O ₂			121	растекание
Ar	1 800	10	120	104
N ₂			121	растекание
O ₂			60	растекание
Ar	3 000	10	122	123
N ₂			120	растекание
O ₂			растекание	растекание
Ar	1 800	22	120	растекание
N ₂		35	120	растекание
O ₂		20	растекание	растекание

Как показал визуальный и оптический контроль смачиваемости поверхности углеродных волокон, для материала КАРБОПОН-22 отмечено уменьшение смачиваемости поверхности водой в среднем на 10 % при обработке в средах азота и аргона, т.е. наблюдается гидрофобизация поверхности. Это, по всей видимости, связано с изменением поверхностной структуры волокон и удалением поверхностных функцио-

нальных химических групп, отвечающих за сцепление молекул воды и углеродного волокна. Данный результат может быть полезен при рассмотрении тканей из этих материалов в качестве защитной одежды, обладающей повышенными теплостойкими и гидрофобными свойствами по отношению к воде. При обработке углеродного волокна марки БУСОФИТ-Т22 в атмосфере аргона в течение 10 минут при напряжении разряда 1800 В наблюдается улучшение смачиваемости образцов на 20 %, по сравнению с необработанным, т.е. уменьшение краевого угла смачиваемости вплоть до полного смачивания образца при длительной обработке ионами аргона в течение 22 мин при напряжении разряда 1800 В. При обработке волокон марки БУСОФИТ-Т22 в среде азота наблюдается полное смачивание поверхности водой при всех режимах обработки. Очевидно, что различное поведение поверхности образцов углеродных тканей при модификации пучком ионов аргона либо азота связано как с особенностями технологического процесса получения тканей, так и с типом плетения углеродных волокон в них. Образцы материала под маркой КАРБОПОН-22 являются войлочным нетканым углеволокнистым материалом, в то время как материал БУСОФИТ-Т22 имеет перпендикулярное плетение нитей в виде ткани. При обработке в среде кислорода было отмечено, что все образцы марки БУСОФИТ-Т22 становятся гидрофильными по отношению к воде. При низкоэнергетичной (700 В) обработке волокон марки КАРБОПОН-22 в среде кислорода в течение 10 мин наблюдается гидрофобизация поверхности примерно на 10 %. При изменении режима обработки (1800, 3000 В) поверхность становится сильно гидрофильной, вплоть до полного смачивания водой. При длительной обработке в среде кислорода также наблюдается гидрофилизация волокна.

Проводились предварительные эксперименты по определению степени смачивания углеволокнистых подложек полимером – полиметилсилоксановой жидкостью. Установлено, что вне зависимости от типа обработки и вида волокнистой подложки жидкость полностью смачивает поверхность, делая ее гидрофильной. Это свидетельствует о том, что применяемая пропитка волокнистых подложек может быть использована в качестве связующего компонента при создании композиционных волокнистых полимерных материалов. Кроме этого проводилась ионно-лучевая обработка поверхности в среде аргона отдельных углеродных волокон, собранных в жгут, с целью определения их смачиваемости. Снимки смоченной поверхности исходного образца и образца после ионно-лучевой обработки представлены на рисунках 1 а, б соответственно.



Рис. 1. Смоченная поверхность исходного образца углеволокна (а) и волокна после ионно-лучевой обработки в среде аргона в течение 20 минут (б)

Как видно из представленных снимков, после обработки в среде аргона наблюдается значительное уменьшение растекания воды по поверхности образца. До ионно-лучевой обработки поверхность углеродного волокна полностью смачиваемая (рис. 1, а), наблюдается мгновенное растекание капли воды по поверхности образца при соприкосновении жидкости с твердой подложкой. Краевой угол смачивания после ионно-лучевой обработки составляет 60° . Исходя из того, что краевой угол смачивания является мерой смачиваемости поверхности, и классифицируя угол по типу смачиваемости ($\theta < 90^\circ$ – хорошая смачиваемость; $\theta > 90^\circ$ – ограниченная смачиваемость), можно сделать вывод о том, что поверхность углеродного волокна, модифицированная обработкой в среде аргона, по-прежнему является смачиваемой, однако существенно в меньшей степени. Это свидетельствует о гидрофобизации поверхности углеродных волокон в результате влияния ионно-лучевой обработки.

Сканирующая электронная микроскопия поверхности углеродных волокон. С целью изучения влияния ионно-лучевой обработки в различных средах на свойства поверхности углеродных волокон проводилось исследование морфологии поверхности методом сканирующей электронной микроскопии.

На рисунке 2 представлены результаты съемки поверхности исходного образца обрабатываемого волокна и образцов после ионно-лучевой обработки в среде Ar, N₂, O₂ соответственно. Время обработки было постоянным (20 мин), при вариации среды обработки. Из полученных данных электронной сканирующей микроскопии видно, что отдельное волокно имеет диаметр 6...7,5 мкм и состоит из волокон диаметром 300...1000 нм, составленных из еще более тонких волокон – микрофибрилл диаметром 100 нм.

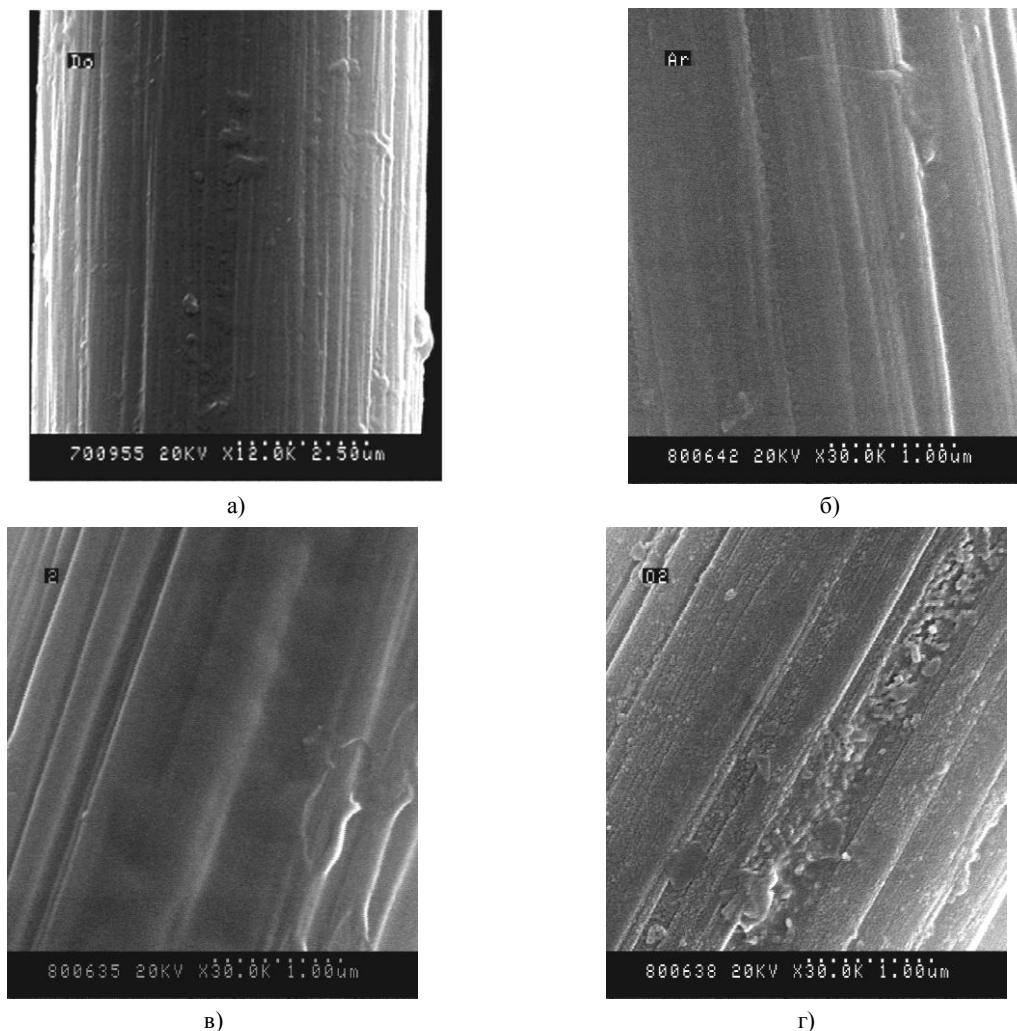


Рис. 2. Поверхность исходного (а) и обработанного ионным лучом образца углеродного волокна в средах аргона (б), азота (в), кислорода (г)

Из сравнения представленных снимков следует, что в результате ионно-лучевой обработки происходит удаление крупных дефектов с поверхности волокна, а сама поверхность становится более рельефной (четче просматриваются контуры отдельных волокон), что свидетельствует об удалении приповерхностного слоя материала. В то же время можно отметить особенности обработки в разных средах. Наиболее грубый рельеф поверхности наблюдается при обработке в среде Ar, что очевидно обуславливается большей массой ионов обработки, а следовательно и более сильным воздействием на поверхность волокна. Однако наиболее гладкая поверхность с меньшим количеством загрязнений получается при обработке в среде N₂. Это, возможно, обуславливается химическими реакциями между углеродом и азотом, сопутствующими процессу ионно-лучевой обработки. Можно сделать вывод о том, что следствием подобной обработки в средах Ar и N₂ является удаление приповерхностных загрязнений (в первую очередь, жировых) и крупных дефектов, что способствует улучшению адгезии волокна к полимерным матрицам. Обработка в среде O₂, в отличие от обработки в средах Ar и N₂, оставляет на поверхности часть старых загрязнений либо приводит к образованию новых, более мелких. Отметим, что в случае жировых загрязнений может происходить их окисление.

Оптимизация процесса ионно-лучевой обработки с целью изучения параметров модифицированных углеродных волокон связана с изменением влияния энергетических и токовых характеристик ионных потоков в эксперименте. Также представляется перспективным для исследования поверхностных

свойств образцов применение не только универсальных электронно-микроскопических методов [10], но и интенсивно развивающихся в последние два десятилетия методов атомно-силовой микроскопии [11] и сканирующей туннельной микроскопии [12]. Наиболее информативным методом с точки зрения анализа строения поверхности представляется метод атомно-силовой микроскопии, позволяющий проводить анализ поверхности отдельных волокон вплоть до наноструктурных элементов. Методом атомно-силовой микроскопии сравнительно легко достигается высокое пространственное разрешение в плоскости (до 1 нм) и намного более высокая, чем у электронных сканирующих микроскопов, чувствительность к высоте рельефа. Имеются сведения об успешном использовании метода атомно-силовой микроскопии для анализа поверхностных свойств жгутового углеродного волокна марки АКТИЛЕН-Б [11].

Закключение. В результате проведенной работы можно сделать вывод о том, что при обработке углеродных волокон марки КАРБОПОН-22 в средах аргона и азота происходит уменьшение смачиваемости водой в среднем на 10 % вне зависимости от режима модификации поверхности волокон. При обработке углеволокна марки КАРБОПОН-22 в среде кислорода результирующим эффектом является гидрофилизация поверхности образца, вплоть до полного смачивания, которая достигается либо при увеличении энергии обрабатывающих ионов, либо при увеличении времени обработки. При этом в условиях минимума энергии и времени обработки наблюдается гидрофобизация поверхности на 10 %. При обработке углеволокна марки БУСОФИТ-Т22 в средах азота и кислорода наблюдается полная гидрофилизация поверхности образца, т.е. происходит инверсия смачивания вне зависимости от энергии и времени обработки. При обработке углеволокна марки БУСОФИТ-Т22 в среде аргона наблюдается гидрофилизация поверхности в среднем на 10...15 % вплоть до полного смачивания при увеличении времени обработки. При обработке отдельных углеродных волокон в среде аргона наблюдается ухудшение смачиваемости поверхности волокна, при этом поверхность по-прежнему является гидрофильной. Наиболее глубокая очистка от загрязнений и, как следствие, изменение рельефа поверхности происходит при обработке углеволокна в среде аргона. При ионно-лучевой обработке в среде азота наблюдается наиболее мягкая очистка поверхности от загрязнений. Ионно-лучевая обработка в плазме кислорода приводит к появлению на поверхности новых типов загрязнений.

Таким образом, результаты свидетельствуют о том, что ионно-лучевая обработка углеродных волокон в различных средах представляет собой перспективный метод управления поверхностной структурой и адгезионными свойствами. Метод обладает такими важными преимуществами, как возможность управления энергией направляемых к обрабатываемой поверхности ионных потоков, экологическая безопасность, чистота и воспроизводимость процессов обработки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Improving the adhesion of amorphous carbon coatings on cemented carbide through plasma cleaning / S. Zhang [et al.] // Surface and Coatings Technology. – 1999. – Vol. 113. – P. 120 – 125.
2. Influence of oxygen plasma treatment on impact behaviors of carbon fibers-reinforced composites / S.-J. Park [et al.] // Solid State Phenomena. – 2007. – Vol. 119. – P. 159 – 162.
3. Перепелкин, К.Е. Химические волокна: настоящее и будущее / К.Е. Перепелкин // Химические волокна. – 2000. – № 5. – С. 3 – 17.
4. Электрохимические методы концентрирования на электродах из углеродных волокнистых материалов / Л.А. Земскова [и др.] // Химическая технология. – 2004. – № 7. – С. 6 – 11.
5. Сенсоры в контрольно-измерительной технике / П.М. Таланчук [и др.] – Киев: Техника, 1991. – 173 с.
6. Гибкие конструкции экранов электромагнитного излучения / Л.М. Лыньков [и др.]; под ред. Л.М. Лынькова. – Минск: БГУИР, 2000. – 284 с.
7. РУП «Светлогорское ПО «Химволокно» [Электронный ресурс]. – 2008. – Режим доступа: www.sohim.by. – Дата доступа: 17.12.2008.
8. Сумм, Б.Д. Гистерезис смачивания / Б.Д. Сумм // Соросовский образовательный журнал. – 1999. – № 7. – С. 98 – 102.
9. Симамура, С. Углеродные волокна / С. Симамура, А. Синдо, К. Коцука; под ред. С. Симамуры. – М.: Мир, 1987. – 304 с.
10. Берлин, А.А. Современные полимерные композиционные материалы (ПМК) / А.А. Берлин // Соросовский образовательный журнал. – 1995. – № 1. – С. 57 – 65.
11. Морфология поверхности исходных и модифицированных углеродных волокон Актилен-Б по данным электронной сканирующей и атомно-силовой микроскопии / В.Г. Курявый [и др.] // Исследования в России: электронный науч. журнал. – 2005. – С. 1969 – 1979.
12. Бахтизин, Р.З. Сканирующая туннельная микроскопия – новый метод изучения поверхности тел / Р.З. Бахтизин // Соросовский образовательный журнал. – 2000. – Т. 6, № 11. – С. 1 – 7.

Поступила 17.04.2009